

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-049180

(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 15/20

(21)Application number : 2000-234642

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 02.08.2000

(72)Inventor : MATSUSHIMA ASAO  
SHIRASE AKIZO  
UCHIDA TAKESHI  
YAMADA HIROYUKI  
OHIRA AKIRA  
ISHIBASHI SHOICHIRO  
KOUNO MASANORI

(54) TONER, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND METHOD FOR IMAGE FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide association type toner and a method for manufacturing the toner consisting of resin having specified mol.wt. distribution and no dispersion in the composition, mol.wt. and surface characteristics among the toner particles and to provide association type toner and a method for manufacturing the toner excellent in resistance against pulverization and producing no fine powder which is the factor of filming, fog, carrier spent or the like even when the toner is used for image formation for a long time.

SOLUTION: The toner is obtained by salting-out/melting composite resin particles obtained by a multistage polymerization method and coloring agent particles, and contains a release agent and/or crystalline polyester in the region except for the outermost layer of the composite resin particles. The toner contains resin, release agent and coloring agent and has 0.1 to 0.8 pulverization strength index.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-49180

(P2002-49180A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 1 1 2 H 0 0 5
9/08	3 1 1		3 6 5 2 H 0 3 3
	3 6 5	15/20	1 0 2
15/20	1 0 2	9/08	3 8 4
			3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-234642(P2000-234642)

(22) 出願日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 松島 朝夫

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 白勢 明三

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーおよびその製造方法並びに画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 (1) 所期の分子量分布を有する樹脂から構成され、トナー粒子間における組成・分子量・表面特性のバラツキのない会合型のトナーおよびその製造方法を提供すること。(2) 長期にわたる画像形成に供されても、フィルミング、カブリ、キャリアスペントなどの原因となる微粉を発生させない耐破碎性に優れた会合型のトナーおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るトナーは、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着して得られるトナーであって、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤及び/又は結晶性ポリエステルが含有されている。本発明に係るトナーは、樹脂と離型剤と着色剤を含有するトナーであって、破碎強度指数が0.1~0.8である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、

前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されていることを特徴とするトナー。

【請求項2】 二段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、

前記複合樹脂粒子は、ピークまたはショルダー分子量が100,000～1,000,000の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が1,000～50,000の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に離型剤が含有されていることを特徴とするトナー。

【請求項3】 三段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、

前記複合樹脂粒子は、ピークまたはショルダー分子量が100,000～1,000,000の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が25,000～150,000の樹脂から形成される中間層と、ピークまたはショルダー分子量が1,000～50,000の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層に離型剤が含有されていることを特徴とするトナー。

【請求項4】 樹脂と離型剤と着色剤を含有するトナーであって、破砕強度指数が0.1～0.8であることを特徴とするトナー。

【請求項5】 最外層以外の領域に離型剤が含有されている複合樹脂粒子を多段重合法により得る工程（I）、および当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程（II）を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項6】 ピークまたはショルダー分子量が100,000～1,000,000の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が1,000～50,000の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に離型剤が含有されている複合樹脂粒子を二段重合法により得る工程（I）、および当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程（II）を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項7】 ピークまたはショルダー分子量が100,000～1,000,000の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が25,000～150,000の樹脂から形成される中間層と、ピークまたはショルダー分子量が1,000～50,000の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層に離型剤が含有されている

複合樹脂粒子を三段重合法により得る工程（I）、および当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程（II）を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載のトナーの製造方法において、

複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部（核）となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加するとともに、当該水溶液中に、離型剤を含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項9】 接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法であって、請求項1～請求項4の何れかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】 多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、

前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に結晶性ポリエステルが含有されていることを特徴とするトナー。

【請求項11】 二段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、

前記複合樹脂粒子は、ピークまたはショルダー分子量が100,000～1,000,000の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が1,000～50,000の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に結晶性ポリエステルが含有されていることを特徴とするトナー。

【請求項12】 三段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、

前記複合樹脂粒子は、ピークまたはショルダー分子量が100,000～1,000,000の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子量が25,000～150,000の樹脂から形成される中間層と、ピークまたはショルダー分子量が1,000～50,000の低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層に結晶性ポリエステルが含有されていることを特徴とするトナー。

【請求項13】 樹脂と結晶性ポリエステルと着色剤を含有するトナーであって、破砕強度指数が0.1～0.8であることを特徴とするトナー。

【請求項14】 最外層以外の領域に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子を多段重合法により得る工程（I）、および当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程（II）を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項15】 ピークまたはショルダー分子量が100,000～1,000,000の高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ピークまたはショルダー分子

量が1,000~50,000の低分子量樹脂から形成される外層(殻)とを有し、前記中心部(核)に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子を二段重合法により得る工程(I)、および当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させる工程(II)を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項16】 ピークまたはショルダー分子量が100,000~1,000,000の高分子量樹脂から形成される中心部(核)と、ピークまたはショルダー分子量が25,000~150,000の樹脂から形成される中間層と、ピークまたはショルダー分子量が1,000~50,000の低分子量樹脂から形成される外層(殻)とを有し、前記中間層に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子を三段重合法により得る工程(I)、および当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させる工程(II)を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項17】 請求項16に記載のトナーの製造方法において、複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加するとともに、当該水溶液中に、結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項18】 接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法であって、請求項10~請求項13の何れかに記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トナーおよびその製造方法並びに画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。一方、不定形(非球形)のトナー粒子を得るための方法として、乳化重合法により得られる樹脂粒子と着色剤粒子とを会合(凝集および融着)させる方法が知られている(例えば特開平5-265252号公報参照)。

【0003】しかして、加熱ローラ等の加熱部材を使用して行われる接触加熱方式による定着工程において、加熱部材に対するトナー粒子の離型性(以下、「耐オフセット性」という。)および加熱部材に対する画像支持体の巻き付き防止特性(以下、単に「巻き付き防止特性」という。)が要求される。

【0004】ここに、耐オフセット性および巻き付き防止特性に優れたトナーを得るためには、トナー粒子を構

成する樹脂として分子量の高い樹脂を使用する必要がある。他方、画像支持体(転写紙)に対する良好な接着性を確保するためには、当該トナー粒子を構成する樹脂として分子量の低い樹脂を使用する必要がある。このため、画像支持体に対する良好な接着性を確保しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性に優れたトナーを得るためには、当該トナー粒子中に、低分子量領域に極大値を有する低分子量樹脂と、高分子量領域に極大値を有する高分子量樹脂とが含有されていること(分子量がいわゆる二山分布であること)が好ましい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】(1)低分子量樹脂および高分子量樹脂を含有するトナー粒子を、樹脂粒子と着色剤粒子とを会合させることによって形成する場合には、低分子量樹脂からなる樹脂粒子と、高分子量樹脂からなる樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中で会合(凝集および融着)させる必要がある。

【0006】しかしながら、このような方法により得られるトナー粒子は、粒子間において、樹脂成分の分子量や組成(例えば、低分子量樹脂と高分子量樹脂との組成比)にバラツキを生じやすい。この結果、高分子量樹脂の導入による耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を十分に図ることができない。

【0007】(2)特開平9-265210号公報には、着色剤の存在下に、エチレン性不飽和単量体の乳化重合を2回繰り返して行うことにより、分子量分布に2つの極大値を有する樹脂成分と着色剤とを含有してなる複合樹脂粒子(着色剤含有複合樹脂粒子)を調製し、この着色剤含有複合樹脂粒子を会合(凝集および融着)させる工程を含むトナーの製造方法が開示されている。このような方法によれば、複合樹脂粒子(分子量分布に2つの極大値がある樹脂粒子)を会合させるので、得られるトナー粒子間における樹脂成分の分子量や組成のバラツキをある程度小さくすることができる。

【0008】しかしながら、上記(2)の公報に記載の方法によれば、単量体の重合が着色剤の存在下に行われるために、得られるトナーに下記のような問題が生じる。

【0009】(a)重合系に存在する着色剤により単量体の重合反応が阻害される結果、所期の分子量を有する複合樹脂粒子(着色剤含有複合樹脂粒子)を得ることができず、このような複合樹脂粒子を会合して得られるトナーによれば、所期の分子量に達していない樹脂成分(熔融粘度の低い樹脂成分)に起因して、耐オフセット性を十分に発揮することができず、定着装置の汚染や画像汚れを発生させることがある。

【0010】(b)着色剤により単量体の重合反応が阻害される結果、当該単量体やオリゴマーがトナー中に残留し、これにより、当該トナーを用いて行われる画像形成方法の熱定着工程において異臭が発生することがあ

る。

【0011】(c) 着色剤により単量体の重合反応が阻害されて均一な重合が行われないことにより、トナー粒子の表面特性にバラツキを生じる。この結果、帯電量分布が広くなり、当該トナーを用いて形成される画像の鮮鋭性が損なわれることがある。

【0012】上記のような事情に基づいて、本発明者らは、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーおよびその製造方法等について提案している（特願平11-95889号明細書参照）。

【0013】この明細書に記載のトナーは、トナー粒子間における組成・分子量・表面特性の均質性に優れており、当該トナーによれば、画像支持体に対する良好な接着性（定着性）を確保しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができるとともに、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができる。

【0014】しかして、このようなトナーについて、耐オフセット性のさらなる向上を図るために、トナー粒子内に離型剤を導入することが考えられる。また、このようなトナーについて、定着性のさらなる向上を図るために、定着性改良剤である結晶性ポリエステルをトナー粒子内に導入することが考えられる。

【0015】ここに、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルをトナー粒子内に導入する方法として、複合樹脂粒子と着色剤粒子との塩析／融着工程において、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子を水中に分散させてなる分散液（エマルジョン）を添加し、複合樹脂粒子と、着色剤粒子と、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子とを塩析／融着（会合）させる方法が考えられる。

【0016】しかしながら、本発明者らの実験によれば、樹脂粒子と、着色剤粒子と、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子とを塩析／融着させて得られたトナー粒子は、十分な破碎強度を有するものでないことが確認された。

【0017】この理由としては、得られるトナー粒子において、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの連続相（破碎の起点となる比較的大きなドメイン）が樹脂粒子の界面に介在するからであると考えられる。

【0018】このため、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子を会合して得られたトナーを、長期にわたる画像形成に供すると、破碎によって生じた微粉により、フィルミング、カブリ、キャリアスペントなどが発生するおそれがある。

【0019】一方、最近における複写機の小型化および低消費電力化などの要請から、従来のものより一層低温で定着が可能なトナーの開発が強く望まれている。このため、トナーとしては、定着可能な最低温度（最低定着

温度）と、オフセット現象が発生しない最高温度の範囲（定着可能温度域）が広いことが望ましい。

【0020】しかしながら、本発明者らの実験によれば、樹脂粒子と、着色剤粒子と、離型剤粒子及び／又は結晶性ポリエステル粒子とを塩析／融着させて得られたトナーは、十分に広い定着可能温度域を有するものでなかった。

【0021】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、所期の分子量分布を有する樹脂から構成され、トナー粒子間における組成・分子量・表面特性のバラツキのない会合型のトナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、画像支持体に対する良好な接着性を確保しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の良好な会合型のトナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることのない会合型のトナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第4の目的は、帯電特性に優れ、鮮鋭性の良好な画像を形成することができる会合型のトナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第5の目的は、長期にわたる画像形成に供されても、フィルミング、カブリ、キャリアスペントなどの原因となる微粉を発生させない耐破碎性に優れた会合型のトナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第6の目的は、定着可能温度域の広い会合型のトナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第7の目的は、上記のような優れた会合型のトナーによる画像形成方法を提供することにある。

#### 【0022】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の目的～第6の目的は、上記の請求項1～請求項4記載のトナー、請求項5～請求項8記載の製造方法、請求項10～請求項13記載のトナー、請求項14～請求項17記載の製造方法によって達成することができる。

【0023】本発明の第7の目的は、上記の請求項9または請求項18記載の画像形成方法によって達成することができる。

#### 【0024】＜定義＞

(1) 本発明のトナーを構成する「複合樹脂粒子」とは、樹脂からなる核粒子の表面を覆うように、当該核粒子を形成する樹脂とは分子量および／または組成の異なる樹脂からなる1または2以上の被覆層が形成されている多層構造の樹脂粒子をいうものとする。また、複合樹脂粒子の「中心部（核）」とは、複合樹脂粒子を構成する「核粒子」をいう。また、複合樹脂粒子の「外層（殻）」とは、複合樹脂粒子を構成する「1または2以上の被覆層」のうち最外層をいう。また、複合樹脂粒子の「中間層」とは、中心部（核）と外層（殻）の間に形成される被覆層をいうものとする。複合樹脂粒子の分子

量分布は単分散ではなく、また、複合樹脂粒子は、通常、その中心部（核）から外層（殻）にかけて分子量勾配を有している。

【0025】（2）本発明において、複合樹脂粒子を得るための「多段重合法」とは、単量体（ $n$ ）を重合処理（第 $n$ 段）して得られた樹脂粒子（ $n$ ）の存在下に、単量体（ $n+1$ ）を重合処理（第 $n+1$ 段）して、当該樹脂粒子（ $n$ ）の表面に、単量体（ $n+1$ ）の重合体（樹脂粒子（ $n$ ）の構成樹脂とは分散および／または組成の異なる樹脂）からなる被覆層（ $n+1$ ）を形成する方法をいうものとする。ここに、樹脂粒子（ $n$ ）が核粒子である場合（ $n=1$ ）には、「二段重合法」となり、樹脂粒子（ $n$ ）が複合樹脂粒子である場合（ $n \geq 2$ ）には、三段以上の多段重合法となる。

【0026】（3）本発明において、「塩析／融着」とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【0027】（4）本発明において、「破碎強度指数」とは、トナー粒子の破碎されやすさを示す指標であって、具体的には、下記の方法により求められる指数をいう。

【0028】（方法）トナー（試料）30gと、ガラスビーズ「GB503M」（東芝パロティニー社製、粒子径：2mm）100gとを2リットルのポリエチレンポットに入れ、タービュラーミキサーにより60秒間混合攪拌した後、330メッシュの試験篩でガラスビーズを分離除去する。そして、混合攪拌前後において、全トナー粒子中における2～4 $\mu$ mの小粒子の個数割合（%）を測定し、下記の式により算出する。

【0029】

【数1】破碎強度指数＝ $(N-N_0)/60$

（式中、 $N$ は、混合攪拌後における2～4 $\mu$ mの小粒子の個数%であり、 $N_0$ は、混合攪拌前における2～4 $\mu$ mの小粒子の個数%である。）

【0030】なお、「小粒子の個数%」は、コールターマルチサイザーを用いて測定された値である。具体的には、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用する。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100 $\mu$ mのものを用いて、2 $\mu$ m以上（例えば2～40 $\mu$ m）のトナーの体積分布を測定して算出した。

【0031】

【作用】（1）多段重合法によって得られる複合樹脂粒子中には、組成および／または分子量が異なる複数の樹脂が存在することになる。従って、当該複合樹脂粒子と

着色剤粒子とを塩析／融着させることにより得られるトナーは、トナー粒子間において、組成・分子量・表面特性のバラツキがきわめて小さい。このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0032】（2）本発明のトナーは、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより調製されるものである。このように、複合樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。

【0033】（3）多段重合法によれば、樹脂成分の分子量分布の制御に自由度があり、分子量分布を容易に制御することができる。

【0034】（4）離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する複合樹脂粒子を塩析／融着して得られるトナー粒子には、複合樹脂粒子の大きさに相当するサブミクロン領域に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルのドメインが1つ以上存在する。従って、本発明のトナーを構成するトナー粒子には、十分な量の離型剤及び／又は結晶性ポリエステルが含有されるとともに、当該トナー粒子間において、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの存在量にバラツキがない。

【0035】（5）塩析／融着に供される複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる離型剤及び結晶性ポリエステルが含有されておらず、しかも、当該最外層は、接着性の良好な低分子量樹脂から形成されている。従って、複合樹脂粒子同士が強固に接着し、破碎強度の高い融着粒子（トナー粒子）が形成される。

【0036】

【発明の実施の形態】＜本発明のトナー＞請求項1～請求項3に係る本発明のトナーは、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に離型剤が含有されてい

る点に特徴を有する。

【0037】請求項10～請求項12に係る本発明のトナーは、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に結晶性ポリエステルが含有されている点に特徴を有する。

【0038】＜複合樹脂粒子＞本発明のトナーを得るための複合樹脂粒子としては、（1）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に離型剤が含有されている複合樹脂粒子、（2）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、中間分子量樹脂から形成される1または2以上の中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層の少なくとも1の層に離型剤が含有されている複合樹脂粒子、（3）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子、

（4）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、中間分子量樹脂から形成される1または2以上の中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層の少なくとも1の層に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子を挙げることができる。

【0039】上記のような複合樹脂粒子を塩析／融着することにより、本発明のトナー中に、高分子量樹脂および低分子量樹脂を導入することができる。ここに、複合樹脂粒子の中心部（核）を構成する「高分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、100,000～1,000,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、120,000～500,000の範囲にピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。かかる高分子量樹脂を導入することにより、得られるトナーに十分な内部凝集力（高温時の耐オフセット性）を付与することができる。

【0040】また、複合樹脂粒子の外層（殻）を構成する「低分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、1,000～50,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、3,000～20,000の範囲にピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。かかる低分子量樹脂を導入することにより、得られるトナーに優れた定着性（画像支持体に対する接着力）を付与することができる。

【0041】複合樹脂粒子の中間層を構成する「中間分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、25,000～150,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、1の複合樹脂粒子の中間層を構成する中間分子量樹脂のピーク分子量は、当該複合樹脂粒子の中心部（核）を構成する高分子量樹脂のピーク分子量と、当該複合樹脂粒子の外層（殻）を

構成する低分子量樹脂のピーク分子量との間に存在することが必要とされる。これにより、当該複合樹脂粒子の中心部（核）と、外層（殻）との間に分子量勾配が形成される。

【0042】本発明のトナーを構成する樹脂の分子量分布は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を使用して測定されたスチレン換算の分子量である。

【0043】GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的には1mg）に対してTHFを1cc加え、室温にてマグネチックスターラなどを用いて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1ccの流速で流し、1mg/ccの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせる使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSKgel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSKguard columnの組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いることが好ましい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出する。検量線測定用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0044】本発明のトナーを構成する複合樹脂粒子を得るための重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、「酸性基を有するラジカル重合性単量体」および「塩基性基を有するラジカル重合性単量体」から選ばれた少なくとも1種類の単量体を使用することが好ましい。

【0045】（1）ラジカル重合性単量体：ラジカル重合性単量体としては特に限定されるものではなく、要求される特性に応じて、従来公知の単量体を1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。かかるラジカル重合性単量体としては、芳香族系ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を挙げることができる。

【0046】芳香族系ビニル単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレ

ン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2，4-ジメチルスチレン、3，4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0047】(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0048】ビニルエステル系単量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ペンツエ酸ビニル等が挙げられる。

【0049】ビニルエーテル系単量体としては、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0050】モノオレフィン系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0051】ジオレフィン系単量体としては、例えばブタジエン、イソブレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0052】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0053】(2)架橋剤：トナーの特性を改良するための架橋剤として、ラジカル重合性架橋剤を添加してもよい。かかるラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有する化合物が挙げられる。使用する単量体(単量体混合物)に占めるラジカル重合性架橋剤の割合としては0.1~10質量%であることが好ましい。

【0054】(3)酸性基を有するラジカル重合性単量体：酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等のカルボン酸基含有単量体；スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等のスルホン酸基含有単量体が挙げられる。酸性基を有するラジカル重合性単量

体の全部または一部は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩またはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。使用する単量体(単量体混合物)に占める酸性基を有するラジカル重合性単量体の割合としては0.1~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~15質量%である。

【0055】(4)塩基性基を有するラジカル重合性単量体：塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系化合物を挙げることができる。かかるアミン系化合物の具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、およびこれらの第4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*，*N*-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-ブチルメタクリルアミド、*N*-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニル*N*-メチルピリジニウムクロリド、ビニル*N*-エチルピリジニウムクロリド、*N*，*N*-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、*N*，*N*-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。使用する単量体(単量体混合物)に占める塩基性基を有するラジカル重合性単量体の割合としては0.1~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~15質量%である。

【0056】〔連鎖移動剤〕複合樹脂粒子を構成する樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル、ターピノール、四臭化炭素および $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が使用される。

【0057】〔重合開始剤〕複合樹脂粒子を得るためのラジカル重合開始剤は、水溶性のラジカル重合開始剤であれば適宜使用することができる。ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(4，4'-アゾビス4-シアノ吉草酸およびその塩、2，2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等)、パーオキシド化合物等が挙げられる。さらに、上記のラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることができる。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇して重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であれば特に限定



されないが、例えば50～90℃の範囲とされる。但し、過酸化水素と還元剤（アスコルビン酸等）との組合せなどの常温開始の重合開始剤を用いることにより、室温またはそれ以上の温度で重合することも可能である。

【0058】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用し水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に行うことができる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものとして挙げるることができる。イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾ-ビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

【0059】複合樹脂粒子の重量平均粒径（分散粒子径）は、10～1000nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは30～300nmの範囲とされる。この重量平均粒径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定された値である。

【0060】本発明のトナーを構成する樹脂成分（複合樹脂粒子により導入される樹脂）のガラス転移温度（ $T_g$ ）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは52～65℃である。また、当該樹脂成分の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

【0061】ここで、樹脂成分のガラス転移点（ $T_g$ ）とは、DSCにて測定された値をいい、ベースラインと吸熱ピークの傾きとの交点をガラス転移点とする。具体的には、示差走査熱量計を用い、100℃まで昇温しその温度にて3分間放置した後に降下温度10℃/minで室温まで冷却する。次いで、このサンプルを昇温速度

10℃/minで測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点をガラス転移点として示す。ここに、測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を使用することができる。

【0062】また、樹脂成分の軟化点とは、フローテスターを使用して測定された値をいう。具体的には、フローテスター「CFT-500」（島津製作所製）を用い、ダイスの細孔の径1mm、長さ1mm、荷重20kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度6℃/minの条件下で1cm<sup>3</sup>の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点として示す。

【0063】＜離型剤＞請求項1～請求項3に係る本発明のトナーは、最外層以外の領域（中心部または中間層）に離型剤を含有する複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られる会合型のトナー粒子からなる。

【0064】本発明のトナーを構成する離型剤としては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを例示することができる。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、これらオレフィン系ワックスの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪酸ビスアミドなどのアミド系ワックスなどを挙げることができる。

【0065】本発明のトナーを構成する好適な離型剤として、下記一般式（1）で示される結晶性のエステル化合物（以下、「特定のエステル化合物」という。）からなるものを挙げることができる。

【0066】

【化1】一般式（1）： $R^1 - (OCO - R^2)_n$

【0067】（式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～40の炭化水素基を示し、 $n$ は1～4の整数である。）

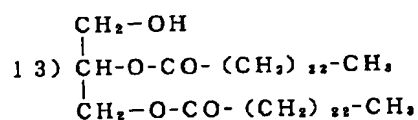
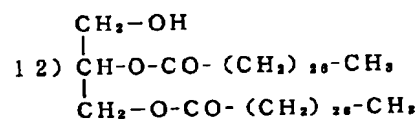
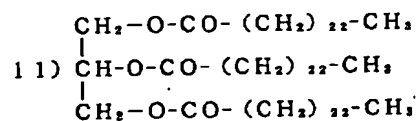
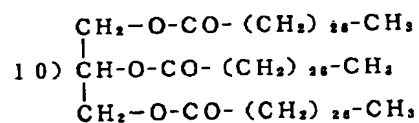
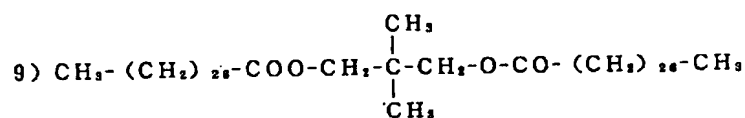
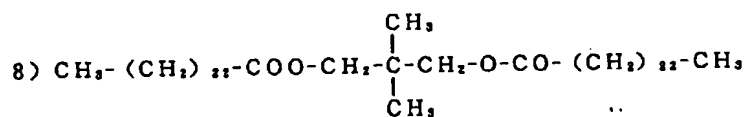
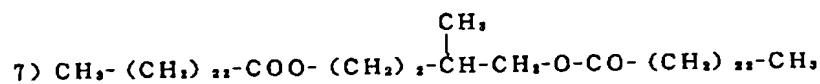
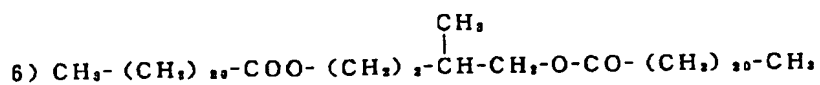
【0068】＜特定のエステル化合物＞特定のエステル化合物を示す一般式（1）において、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基  $R^1$  の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。炭化水素基  $R^2$  の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。また、一般式（1）において、 $n$ は1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0069】特定のエステル化合物の具体例としては、下記式1）～22）に示す化合物を例示することができる。

【0070】

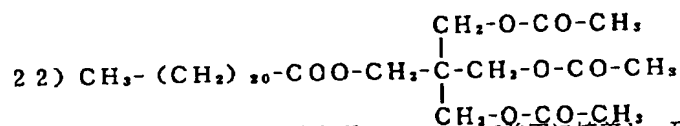
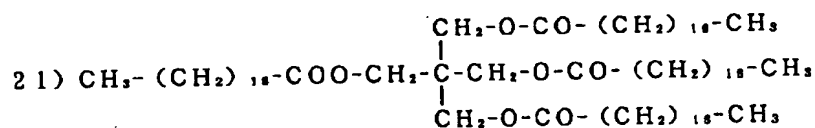
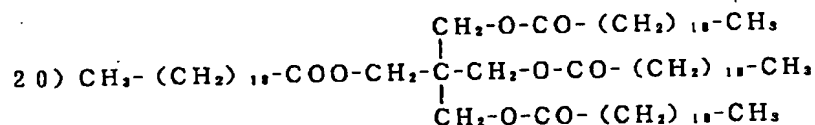
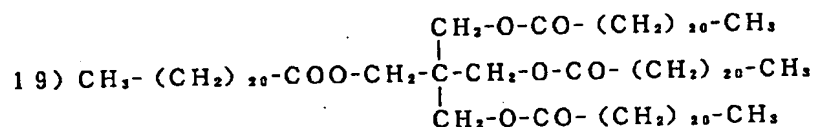
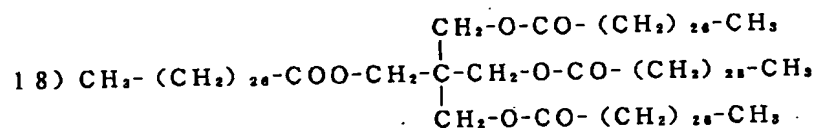
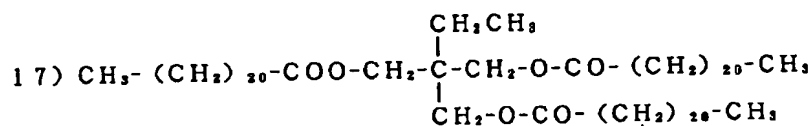
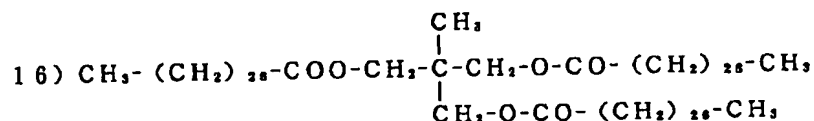
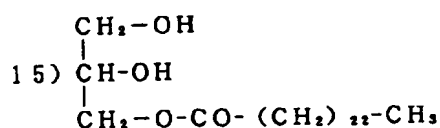
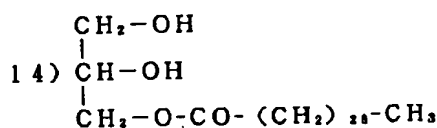
【化2】

- 1)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$
- 5)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$



【0071】

【化3】



【0072】＜離型剤の含有割合＞請求項1～請求項4に係る本発明のトナーを構成する離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%とされる。

【0073】＜複合樹脂粒子における離型剤の含有領域＞請求項1～請求項3に係る本発明のトナーにおいて、これを構成する複合樹脂粒子における離型剤は、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有される。このように、複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる離型剤が含有されていないので、当該複合樹脂粒子同士は、塩析／融着工程にお

いて強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子（請求項4に係る本発明のトナーを構成するトナー粒子）が形成される。

【0074】＜結晶性ポリエステル＞請求項10～請求項12に係る本発明のトナーは、最外層以外の領域（中心部または中間層）に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られる会合型のトナー粒子からなる。ここに、樹脂粒子中に含有される結晶性ポリエステルは、当該樹脂粒子を融着させて得られるトナーに良好な定着性（画像支持体に対する接着性）を付与する化合物である。

【0075】<結晶性ポリエステル<の物性>かかる結晶性ポリエステルの融点は50～130℃であることが好ましく、更に好ましくは60～120℃とされる。50～130℃の範囲に融点を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度を下げる事が可能となり、紙等に対する接着性の向上を図ることができる。しかも、当該結晶性ポリエステルが存在しても、高温側の弾性率が好ましい範囲に維持されるため、良好な耐オフセット性が発揮される。結晶性ポリエステルの融点が50℃未満の場合には、定着性自体は向上するものの、保存性が低下し実用性に問題を生じる。一方、融点が130℃を超える場合には、熔融開始温度が高くなるために、定着性の向上に対する寄与が低く、定着性改良の効果発揮が少なくなる。ここに、結晶性ポリエステルの融点とは、示差熱量分析装置(DSC)にて測定された値をいう。具体的には、0℃から200℃まで10℃/minの条件で昇温(第一昇温過程)したときに測定される吸熱ピークの最大ピークを示す温度を融点とする。そして、この融点は、後述する「DSCによる第一昇温過程での吸熱ピーク(P1)」

(条件)

- ・使用機種：「LC-6A」(島津製作所社製)
- ・カラム：「ウルトラスタイラジェルPlus」
- ・分析温度：60℃
- ・溶媒：m-クレゾール/クロロベンゼン=3/1(体積比)
- ・検量線：標準ポリスチレン検量線

【0078】結晶性ポリエステルの熔融粘度(融点+20℃での熔融粘度)は300dPa・s以下であることが好ましく、更に好ましくは250dPa・s以下とされる。熔融粘度が300dPa・s以下である結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、結着樹脂を含めた全体の熔融粘度を下げる事が可能になり、定着性が向上する。この熔融粘度が300dPa・sを超える場合には、全体の熔融粘度が高くなるために、定着性の向上効果が低くなってしまふ。ここに、結晶性ポリエステルの熔融粘度(融点+20℃での熔融粘度)とは、コーンプレート粘度計で測定された値をいう。結晶性ポリエステルのGPCでのピーク分子量は6,000～50,000とされる。

【0079】結晶性ポリエステルは、DSCによる第一昇温過程での吸熱ピーク(P1)が50～130℃、特に60～120℃に存在することが好ましい。また、結晶性ポリエステルは、DSCによる第一冷却過程での発熱ピーク(P2)が30～110℃、特に40～120℃に存在することが好ましい。ここに、吸熱ピーク(P1)と、発熱ピーク(P2)とは、 $P1 \geq P2$ の関係が成立する。温度差( $P1 - P2$ )は、特に制限されるものではないが、50℃以下であることが好ましい。

【0080】上記のような熱的特性を有する結晶性ポリエステルを含有させることにより、優れたオフセット防

と一致する。融点の具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0076】結晶性ポリエステルの数平均分子量は1,500～15,000であることが好ましく、更に好ましくは2,000～10,000とされる。1,500～15,000の範囲に数平均分子量を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度低下を発揮させるための結着樹脂(無定形高分子)との熔融状態での相溶性が向上され、より低温側での定着性が向上する。この数平均分子量が1,500未満の場合では、結晶性ポリエステルの熔融粘度が過度に低くなり、却って相溶状態が不均一になりやすく、定着性を向上することができにくくなる。一方、数平均分子量が15,000を超える場合には、結晶性ポリエステルの熔融に時間がかかり、この場合でも相溶状態が不均一になるために、定着性の向上効果が低くなってしまふ。ここに、結晶性ポリエステルの数平均分子量とは、下記の条件に従って測定された分子量から求められる値をいう。

【0077】

止効果(広い定着可能温度域)および優れた定着性(高い定着率)を発揮させることができる。本発明の効果を発揮させるためには、結着樹脂と結晶性ポリエステルとが互いに独立した状態で存在していることが好ましい。すなわち、結晶性ポリエステルはシャープに溶解し、その溶解した状態で結着樹脂を溶解する作用が働き、結果としてトナー全体の熔融粘度を下げる事ができ、定着性を向上することができるものである。また、互いに独立して存在することにより、高温側での弾性率の低下を抑えることが可能となるため、耐オフセット性も損なうことがない。

【0081】吸熱ピーク(P1)が50℃未満に存在する場合には、融解温度が低いために、定着性は向上するものの、耐オフセット性および保存安定性が低下する。また、吸熱ピーク(P1)が130℃を超える範囲に存在する場合には、融解温度が高いために、結着樹脂との溶解温度が高くなり、結果として定着性の向上を図ることができない。

【0082】再結晶化の状態を示す発熱ピーク(P2)が30℃未満に存在する場合には、かなり低い温度まで冷却しないと再結晶化することができず、そのような物質は、結晶性が低い状態でトナー中に存在することになり、定着性の向上に寄与することができない。また、発熱ピーク(P2)が110℃を超える範囲に存在する場

合には、再結晶化する温度が高過ぎて、いわゆる熔融温度も高くなり、低温定着性が損なわれる。

【0083】吸熱ピーク（P1）および発熱ピーク（P2）は、示差熱量分析装置（DSC）により測定される。昇温・冷却条件としては、0℃にて1分間放置した後、10℃/minの条件で200℃まで昇温し、その際に測定される最大の吸熱ピークを示す温度をP1とする。その後、200℃にて1分間放置後、10℃/minの条件で降温し、その際に測定される最大の発熱ピークを示す温度をP2とする。具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0084】＜結晶性ポリエステル＞結晶性ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと、脂肪族ジカルボン酸（酸無水物および酸塩化物を含む）とを反応させて得られるポリエステルが好ましい。

【0085】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1，5-ペンタングリコール、1，6-ヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールA等を挙げることができる。

【0086】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、これらの酸無水物あるいは酸塩化物を挙げることができる。

【0087】特に好ましい結晶性ポリエステルとしては、1，4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステル、1，6-ヘキサジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとコハク酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、1，4-ブタンジオールとコハク酸とを反応して得られるポリエステ物を挙げることができ、これらのうち、1，4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステルが最も好ましい。

【0088】＜結晶性ポリエステルの含有割合＞請求項10～請求項13に係る本発明のトナーにおける結晶性

ポリエステルの含有割合としては、通常2～25質量%とされ、好ましくは5～20質量%、更に好ましくは8～15質量%とされる。

【0089】＜複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルの含有領域＞請求項10～請求項12に係る本発明のトナーにおいて、これを構成する複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルは、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有される。複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルは、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有される。このように、複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる結晶性ポリエステルが含有されていないので、当該複合樹脂粒子同士は、塩析／融着工程において強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子（請求項13に係る本発明のトナーを構成するトナー粒子）が形成される。

【0090】＜着色剤＞本発明のトナーは、上記の複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られる。本発明のトナーを構成する着色剤（複合樹脂粒子との塩析／融着に供される着色剤粒子）としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものをを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0091】有機顔料及び染料としても従来公知のものをを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。オレンジまたはイエロー用の顔料としては、

C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0092】また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0093】本発明のトナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。

【0094】シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0095】チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、

B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクトAL-M」等が挙げられる。

【0096】これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~5質量%とされる。

【0097】着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0098】本発明のトナーを構成するトナー粒子には、荷電制御剤など、離型剤及び/又は結晶性ポリエステル以外の内添剤が含有されていてもよい。トナー粒子中に含有される荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0099】請求項1~請求項3に係る本発明のトナーは、離型剤を含有する複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させて得られる会合型のトナー粒子からなる。このトナー粒子には、複合樹脂粒子の大きさに相当するサブミクロン領域に、離型剤のドメインが1つ以上存在することになり、当該トナー粒子は、離型剤が微細に分散されたものとなる。従って、請求項1~請求項3に係る本発明のトナーには、十分な量の離型剤が導入されるとともに、これを構成するトナー粒子間において、離型剤の存在量にバラツキがない。

【0100】しかも、塩析/融着に供される複合樹脂粒子において、粒子間の接着力を低下させる傾向のある離型剤は、最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有され、しかも、当該最外層は、接着性の良好な低分子量樹脂から形成されているので、複合樹脂粒子同士が強固に接着し、破碎強度の高い融着粒子（トナー粒子）が形成される。従って、請求項1~請求項3に係る本発明のトナーは、耐破碎性に優れたものとなる。

【0101】請求項10~請求項12に係る本発明のトナーは、結晶性ポリエステルを含有する複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られる会合型のトナー粒子からなる。このトナー粒子には、複合樹脂粒子の大きさに相当するサブミクロン領域に、結晶性ポリエステルのドメインが1つ以上存在することになり、当該トナー粒子は、結晶性ポリエステルが微細に分散されたものとなる。従って、請求項10~請求項12に係る本発明のトナーには、十分な量の結晶性ポリエステルが導入されるとともに、これを構成するトナー粒子間にお

いて、結晶性ポリエステルが存在量にバラツキがない。

【0102】しかも、塩析／融着に供される複合樹脂粒子において、粒子間の接着力を低下させる傾向のある結晶性ポリエステルは、最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有され、しかも、当該最外層は、接着性の良好な低分子量樹脂から形成されているので、複合樹脂粒子同士が強固に接着し、破碎強度の高い融着粒子（トナー粒子）が形成される。従って、請求項10～請求項12に係る本発明のトナーは、耐破碎性に優れたものとなる。

【0103】さらに、本発明のトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、複合樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で融着して得られる会合型のトナーであるために、トナー粒子間における形状および表面性の差がきわめて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。このためにトナー粒子間での定着性に差異を生じにくく、定着性も良好に保つことができるものである。

【0104】＜トナーの破碎強度指数＞請求項4に係る本発明のトナーは、樹脂と離型剤と着色剤を含有するトナーであって、上記定義による破碎強度指数が0.1～0.8である点に特徴を有する。また、請求項13に係る本発明のトナーは、樹脂と結晶性ポリエステルと着色剤を含有するトナーであって、上記定義による破碎強度指数が0.1～0.8である点に特徴を有する。破碎強度指数が0.8を超えるトナーは、十分な耐破碎性を有することができず、そのようなトナーを長期にわたる画像形成に供すると、破碎によって生じた微粉により、フィルムング、カブリ、キャリアスペントなどが発生する。一方、破碎強度指数が0.1未満であるトナーは、最低定着温度が高くなる傾向があり、複写機の小型化および低消費電力化などの要請に十分に応えることができない。

【0105】＜トナー粒子の粒径＞本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ とされる。この粒径は、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤（塩析剤）の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。体積平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0106】トナーの体積平均粒径は、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザー、SLAD 1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピ

ューターを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては $100 \mu\text{m}$ のものをを用いて、 $2 \mu\text{m}$ 以上（例えば $2 \sim 40 \mu\text{m}$ ）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

【0107】さらに、本発明のトナーとしては、 $3 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子の割合が20個数%以下であることが好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子の割合が10個数%以下であることが更に好ましい。このようなトナー粒子（微粉トナー）の量は、大塚電子社製・電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定することができる。このように粒径分布を調整するためには、塩析／融着工程での温度制御を狭くすることが好ましい。具体的にはできるだけすばやく昇温する、すなわち、昇温速度を大きくすることである。この条件としては、昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満、さらに、昇温速度としては、 $1 \sim 15^\circ\text{C}/\text{分}$ が好ましい。

【0108】本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径を $D (\mu\text{m})$ とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数（ $m1$ ）と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数（ $m2$ ）との和（ $M$ ）が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0109】相対度数（ $m1$ ）と相対度数（ $m2$ ）との和（ $M$ ）が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ （ $D$ ：個々のトナー粒子の粒径）を0.23間隔で複数の階級（ $0 \sim 0.23 : 0.23 \sim 0.46 : 0.46 \sim 0.69 : 0.69 \sim 0.92 : 0.92 \sim 1.15 : 1.15 \sim 1.38 : 1.38 \sim 1.61 : 1.61 \sim 1.84 : 1.84 \sim 2.07 : 2.07 \sim 2.30 : 2.30 \sim 2.53 : 2.53 \sim 2.76 \dots$ ）に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0110】〔測定条件〕

(1) アパーチャー： $100 \mu\text{m}$

(2) サンプル調製法：電解液〔ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）〕 $50 \sim 100 \text{ml}$ に界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料 $10 \sim 20 \text{mg}$ を加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより

調製する。

【0111】＜外添剤＞離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナー粒子は、そのまま本発明のトナーを構成することができるが、流動性、帯電性、クリーニング性などを改良するために、当該トナー粒子に、いわゆる外添剤を添加して本発明のトナーを構成してもよい。かかる外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子および滑剤を挙げることができる。

【0112】外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げることができる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0113】シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル（株）製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト（株）製のHVK-2150、H-200、キャボット（株）製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0114】チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル（株）製の市販品T-805、T-604、テイカ（株）製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン（株）製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産（株）製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0115】アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル（株）製の市販品RFY-C、C-604、石原産業（株）製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0116】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

【0117】外添剤として使用できる滑剤としては、高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。かかる高級脂肪酸の金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸金属塩；オレイン酸亜鉛、オレイン酸マンガン、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩；パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム等のパルミチン酸金属塩；リノール酸亜鉛、リノール

酸カルシウム等のリノール酸金属塩；リシノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウムなどのリシノール酸金属塩等が挙げられる。

【0118】外添剤の添加量としては、トナーに対して0.1～5質量％程度であることが好ましい。

【0119】＜本発明の製造方法＞請求項5～請求項8に係る本発明の製造方法は、最外層以外の領域に離型剤が含有されている複合樹脂粒子を多段重合法により得る工程（I）と、この工程（I）で得られる複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程（II）とを含む点に特徴を有する。

【0120】請求項14～請求項17に係る本発明の製造方法は、最外層以外の領域に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子を多段重合法により得る工程（I）と、この工程（I）で得られる複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程（II）とを含む点に特徴を有する。

【0121】本発明の製造方法の一例としては、（1）離型剤及び／又は結晶性ポリエステルが最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程（I）、（2）複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程（II）、（3）トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程、（4）洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、（5）乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0122】以下、各工程について説明する。

〔多段重合工程（I）〕この多段重合工程（I）は、樹脂粒子（n）の表面に、単量体（n+1）の重合体からなる被覆層（n+1）を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。ここに、製造の安定性、および得られるトナーの破砕強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

【0123】（二段重合法）二段重合法は、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。この方法を具体的に説明すると、まず、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体（H）に溶解させて単量体溶液を得、この単量体溶液を水系媒体（界面活性剤の水溶液）中に油滴分散させた後、この系を重合処理（第1段重合）することにより、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する高分子量の樹脂粒子（H）の分散液を調製する。次いで、この樹脂粒子（H）の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための単量体（L）とを添加し、当該樹脂粒子（H）の存在下に単量体（L）を重合処理（第2段重合）するこ



とにより、当該樹脂粒子(H)の表面に、低分子量の樹脂(単量体(L)の重合体)からなる被覆層(L)を形成する。

【0124】(三段重合法) 三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部(核)と、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する中間層と、低分子量樹脂から形成される外層(殻)とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。この方法を具体的に説明すると、先ず、常法に従った重合処理(第1段重合)により得られた樹脂粒子(H)の分散液を、水系媒体(界面活性剤の水溶液)に添加するとともに、当該水系媒体中に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体

(M)に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理(第2段重合)することにより、当該樹脂粒子(H)(核粒子)の表面に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂(単量体(M)の重合体)からなる被覆層(M)(中間層)を形成してなる複合樹脂粒子[高分子量樹脂(H)－中間分子量樹脂(M)]の分散液を調製する。次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための単量体(L)とを添加し、当該複合樹脂粒子の存在下に単量体(L)を重合処理(第3段重合)することにより、当該複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂(単量体(L)の重合体)からなる被覆層(L)を形成する。

【0125】この三段重合法において、樹脂粒子(H)の表面に被覆層(M)を形成する際に、当該樹脂粒子(H)の分散液を水系媒体(界面活性剤の水溶液)に添加するとともに、当該水系媒体中に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体(M)に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理(第2段重合)する方法(請求項8／請求項17に記載の方法)を採用することにより、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを微細かつ均一に分散させることができる。

【0126】なお、樹脂粒子(H)の分散液の添加処理および、単量体溶液の油滴分散処理については、何れを先行して実施してもよいし、同時に行ってもよい。すなわち、請求項8／請求項17に記載の方法には、(イ)複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加した後、当該水溶液中に、離型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理する態様、(ロ)複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、離型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を界面活性剤の水溶液中に分散させた後、当該水溶液中に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を添加し、この系を重合処理する態様、(ハ)複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部(核)となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加すると同時に、当該水溶液中に、離

型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理する態様が含まれる。

【0127】離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子(核粒子)または被覆層(中間層)を形成する方法としては、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に油滴分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法を採用することができる。ここで、「水系媒体」とは、水50～100質量%と、水溶性の有機溶媒0～50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランを例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0128】離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法(以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。)を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0129】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤及び／又は結晶性ポリエステルが脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを導入することができる。

【0130】ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmとされる。

【0131】なお、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子(核粒子)または被覆層であって、離型剤及び結晶性ポリエステルを含有しないものを得るためにも採用することがで

きる。

【0132】この重合工程（I）で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定される重量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0133】また、複合樹脂粒子のガラス転移温度（Tg）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52～64℃である。また、複合樹脂粒子の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

【0134】〔塩析／融着工程（II）〕この塩析／融着工程（II）は、多段重合工程（I）によって得られた複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことによって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。この塩析／融着工程（II）においては、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。

【0135】着色剤粒子は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析／融着処理に供される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液を挙げることができる。ここに界面活性剤としては、多段重合工程（I）で使用した界面活性剤と同一のものを使用することができる。着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0136】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（Tg）以上に加熱することが必要である。

【0137】塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、 $(Tg+10) \sim (Tg+50)^\circ\text{C}$ とされ、特に好ましくは $(Tg+15) \sim (Tg+40)^\circ\text{C}$ とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0138】ここに、塩析／融着の際に使用する「塩析剤」としては、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。塩析剤を構成するアルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、塩析剤を構成するアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムな

どが挙げられる。これらのうち、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが好ましい。前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の対イオン（塩を構成する陰イオン）としては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオン等が挙げられる。

【0139】塩析／融着の際に添加することのできる「水に無限溶解する有機溶媒」としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどの炭素数が3以下のアルコールが好ましく、特に2-プロパノールが好ましい。

【0140】なお、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に塩析剤を添加する際の当該分散液の温度は、複合樹脂粒子のガラス転移温度（Tg）以下であることが好ましく、具体的には5～55℃の範囲であることが好ましく、更に好ましくは10℃～45℃とされる。塩析剤を添加するときの分散液の温度が、複合樹脂粒子のガラス転移温度（Tg）以上となる場合には、粒径の制御を行うことが困難となり巨大粒子が生成されやすい。

【0141】このように、この塩析／融着工程（II）においては、複合樹脂粒子と着色剤粒子とが分散されてなる分散液の温度が、当該複合樹脂粒子のガラス転移温度（Tg）以下のときに、当該分散液を攪拌しながら塩析剤を添加し、その後速やかに当該分散液の加熱を開始して、複合樹脂粒子のガラス転移温度（Tg）以上の温度とすることが必要である。

【0142】〔濾過・洗浄工程〕この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0143】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。この工程で 사용되는乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0144】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマイル、フ

ードプロセッサ等機械式の解砕装置を使用することができる。

【0145】〔外添剤の添加工程〕この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0146】本発明のトナーは、着色剤、離型剤、結晶性ポリエステル以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析／融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。

【0147】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシ化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0148】本発明のトナーは、セミグロス画像を形成するために好適に使用される。ここに、「セミグロス画像」とは、標準光沢度が17～37である画像をいうものとする。本発明において標準光沢度とは、画像形成材料（トナー）が画像形成支持体を90%以上被覆している画像部分において、JIS-Z8741-1983方法2により、入射角75°にてグロスメーターVGS-1D（日本電色工業（株）社製）により測定した値で表す。画像形成材料による画像形成支持体の被覆割合の測定は、高速カラー画像解析装置SPICCA（日本アビオニクス社製）を用いて行った。

【0149】本発明においてセミグロス画像の標準光沢度は17～37とされ、好ましくは17～27とされる。標準光沢度が17未満では、画像の鮮やかさに欠け、十分な質感が得られない。一方、標準光沢度が37を超えると、表面正反射光成分が大きすぎ、十分な質感が得られず、現実性（リアリティ）が不足する。更に、表面が平滑であると内部への入射光量が大きくなり、着色剤の劣化が生じ易く、経時的な画像劣化が生じる。着色剤の劣化に対しては、特に標準光沢度が27以下であることが好ましい。

【0150】＜現像剤＞本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1～0.5μm程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

【0151】また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性

粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15～100μm、より好ましくは25～80μmのものがよい。

【0152】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0153】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレンーアクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレンーアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0154】＜画像形成方法＞本発明のトナーは、トナー像が形成された画像形成支持体を、定着装置を構成する加熱ローラーと加圧ローラーとの間に通過させて定着する工程を含む画像形成方法（本発明の画像形成方法）に好適に使用される。

【0155】図1は、本発明の画像形成方法において使用する定着装置の一例を示す断面図であり、図1に示す定着装置は、加熱ローラー10と、これに当接する加圧ローラー20とを備えている。なお、図1において、Tは転写紙（画像形成支持体）上に形成されたトナー像である。

【0156】加熱ローラー10は、フッ素樹脂または弾性体からなる被覆層12が芯金11の表面に形成されており、線状ヒーターよりなる加熱部材13を内包している。

【0157】芯金11は、金属から構成され、その内径は10～70mmとされる。芯金11を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅等の金属あるいはこれらの合金を挙げることができる。

【0158】芯金11の肉厚は0.1～1.5mmとされ、省エネルギーの要請（薄肉化）と、強度（構成材料に依存）とのバランスを考慮して決定される。例えば、0.57mmの鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で保持するためには、その肉厚を0.8mmとする必要がある。

【0159】被覆層12を構成するフッ素樹脂としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）およびPFA（テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキル

ビニルエーテル共重合体)などを例示することができる。フッ素樹脂からなる被覆層12の厚みは10~500 $\mu$ mとされ、好ましくは20~400 $\mu$ mとされる。フッ素樹脂からなる被覆層12の厚みが10 $\mu$ m未満であると、被覆層としての機能を十分に発揮することができず、定着装置としての耐久性を確保することができない。一方、500 $\mu$ mを超える被覆層の表面には紙粉によるキズがつきやすく、当該キズ部にトナーなどが付着し、これに起因する画像汚れを発生する問題がある。

【0160】また、被覆層12を構成する弾性体としては、LTV、RTV、HTVなどの耐熱性の良好なシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムなどを用いることが好ましい。被覆層12を構成する弾性体のアスカ-C硬度は、80°未満とされ、好ましくは60°未満とされる。また、弾性体からなる被覆層12の厚みは0.1~30mmとされ、好ましくは0.1~20mmとされる。被覆層12を構成する弾性体のアスカ-C硬度が80°を超える場合、および当該被覆層12の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果(例えば、平滑化された界面のトナー層による色再現性の向上効果)を発揮することができない。

【0161】加熱部材13としては、ハロゲンヒーターを好適に使用することができる。

【0162】加圧ローラー20は、弾性体からなる被覆層22が芯金21の表面に形成されてなる。被覆層22を構成する弾性体としては特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムを挙げることができ、被覆層12を構成するものとして例示したシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムを用いることが好ましい。

【0163】被覆層22を構成する弾性体のアスカ-C硬度は、80°未満とされ、好ましくは70°未満、更に好ましくは60°未満とされる。また、被覆層22の厚みは0.1~30mmとされ、好ましくは0.1~20mmとされる。被覆層22を構成する弾性体のアスカ-C硬度が80°を超える場合、および被覆層22の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果を発揮することができない。

【0164】芯金21を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅などの金属またはそれらの合金を挙げることができる。

【0165】加熱ローラー10と加圧ローラー20との当接荷重(総荷重)としては、通常40~350Nとされ、好ましくは50~300N、さらに好ましくは50~250Nとされる。この当接荷重は、加熱ローラー10の強度(芯金11の肉厚)を考慮して規定され、例えば0.3mmの鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、250N以下とすることが好ましい。

【0166】また、耐オフセット性および定着性の観点から、ニップ幅としては4~10mmであることが好ましく、当該ニップの面圧は0.6 $\times 10^5$ Pa~1.5 $\times 10^5$ Paであることが好ましい。

【0167】図1に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度(加熱ローラー10の表面温度)が150~210℃とされ、定着線速が80~640mm/secとされる。

【0168】本発明において使用する定着装置には、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着部の上ローラー(加熱ローラー)に供給する方式として、シリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェッジ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン、ポリジフェニルシリコン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が1~100Pa $\cdot$ sのものが好適に使用される。

【0169】但し、本発明による効果は、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、画像を形成する工程を含む場合に特に顕著に発揮される。従って、シリコンオイルを供給する場合であっても、その供給量は2mg/A4以下とすることが好ましい。シリコンオイルの供給量を2mg/A4以下とすることにより、定着後の転写紙(画像支持体)に対するシリコンオイルの付着量が少なくなり、転写紙へ付着したシリコンオイルによるボールペン等の油性ペンの記入しづらさがなく、加筆性が損なわれることはない。また、シリコンオイルの変質による耐オフセット性の経時的な低下、シリコンオイルによる光学系や帯電極の汚染などの問題を回避することができる。

【0170】ここに、シリコンオイルの供給量は、所定温度に加熱した定着装置(ローラー間)に転写紙(A4サイズの白紙)を連続して100枚通過させ、通紙前後における定着装置の質量変化( $\Delta w$ )を測定して算出される( $\Delta w/100$ )。

【0171】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0172】〔調製例1〕

(1)核粒子の調製(第1段重合): 攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルスルホン酸ナトリウム: SDS) 7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。この界面活性剤溶液に、重合開始剤(過硫酸カリウム: KP

S) 9.2 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1 g、n-ブチルアクリレート19.9 g、メタクリル酸10.9 gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合(第1段重合)を行い、ラテックス(高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「ラテックス(1H)」とする。

【0173】(2) 中間層の形成(第2段重合) : 攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6 g、n-ブチルアクリレート30.0 g、メタクリル酸6.4 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6 gからなる単量体混合液に、上記式19)で表される化合物(以下、「例示化合物(19)」という。)72.0 gを添加し、80℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。一方、アニオン系界面活性剤(SDS)1.6 gをイオン交換水2700 mlに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス(1H)を固形分換算で28 g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)により、前記例示化合物(19)の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径(284 nm)を有する乳化粒子(油滴)を含む分散液(乳化液)を調製した。次いで、この分散液(乳化液)に、重合開始剤(KPS)5.1 gをイオン交換水240 mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750 mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段重合)を行い、ラテックス(高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液)を得た。これを「ラテックス(1HM)」とする。

【0174】(3) 外層の形成(第3段重合) : 上記のようにして得られたラテックス(1HM)に、重合開始剤(KPS)7.4 gをイオン交換水200 mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン300 g、n-ブチルアクリレート95 g、メタクリル酸15.3 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.4 gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第3段重合)を行った後、28℃まで冷却しラテックス(高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物(19)が含有されている複合樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(1HML)」とする。このラテックス(1HML)を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹

脂粒子の重量平均粒径は122 nmであった。

#### 【0175】〔調製例2〕

(1) 核粒子の調製(第1段重合) : 攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6 g、n-ブチルアクリレート30.0 g、メタクリル酸6.4 gからなる単量体混合液に、例示化合物(16)72.0 gを添加し、80℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。一方、アニオン系界面活性剤(SDS)1.6 gをイオン交換水2700 mlに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テクニク(株)製)により、前記例示化合物(16)の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径(268 nm)を有する乳化粒子(油滴)を含む分散液(乳化液)を調製した。次いで、この分散液(乳化液)に、重合開始剤(KPS)5.1 gをイオン交換水240 mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750 mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第1段重合)を行い、ラテックス(高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「ラテックス(2H)」とする。

【0176】(2) 外層の形成(第2段重合) : 上記のようにして得られたラテックス(2H)に、重合開始剤(KPS)14.8 gをイオン交換水400 mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン600 g、n-ブチルアクリレート190 g、メタクリル酸30.0 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル20.8 gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段重合)を行った後、28℃まで冷却しラテックス(高分子量樹脂からなる中心部と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中心部に例示化合物(16)が含有されている複合樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(2HL)」とする。このラテックス(2HL)を構成する複合樹脂粒子は、168,000および11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は126 nmであった。

【0177】〔調製例3〕例示化合物(19)に代えて、1,4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られる結晶性ポリエステル[P1(m p)=97℃, Mn=5,300, 以下、「結晶性ポリエステル(1)」という。]56 gを使用して中間層の形成(第2段重合)を行ったこと以外は調製例1と同様にして、ラテックス(高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に結晶性ポリエステル(1)が含有されている複合樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(3HML)」とす

る。このラテックス（3HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および12,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0178】〔調製例4〕例示化合物（19）に代えて結晶性ポリエステル（1）72.0gを使用して核粒子の調製（第1段重合）を行ったこと以外は調製例2と同様にして、ラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中心部に結晶性ポリエステル（1）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（4HL）」とする。このラテックス（4HL）を構成する複合樹脂粒子は、168,000および11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は120nmであった。

【0179】〔比較調製例1〕調製例1（1）と同様の操作を行い、高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液であるラテックス（1H）を調製した。このラテックス（1H）を構成する樹脂粒子は168,000にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂粒子の重量平均粒径は90nmであった。

【0180】〔比較調製例2〕攪拌装置を取り付けたフラスコ内に、重合開始剤（KPS）14.8gをイオン交換水400mlに溶解させた開始剤溶液を仕込み、80℃の温度条件下に、スチレン600g、*n*-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル20.8gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合を行った後、27℃まで冷却しラテックス（低分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（2L）」とする。このラテックス（2L）を構成する樹脂粒子は11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂粒子の重量平均粒径は128nmであった。

【0181】〔製造例1Bk〕*n*-ドデシル硫酸ナトリウム59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル330」（キャボット社製）420.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（Bk）」という。）を調製した。この着色剤分散液（Bk）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で98nmであった。

【0182】調製例1で得られたラテックス（1HML）420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、着色剤分散液（Bk）166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反

応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した（昇温速度＝10℃/分）。その状態で、「コールターカウンターT A-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が5.5μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85℃にて2時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥することにより、離型剤〔例示化合物（19）〕を含有する体積平均粒径5.7μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1Bk」とする。

【0183】〔製造例2Bk〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、調製例2で得られたラテックス（2HL）420.7g（固形分換算）を使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、離型剤〔例示化合物（16）〕を含有する体積平均粒径5.6μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2Bk」とする。

【0184】〔製造例3Bk〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、調製例3で得られたラテックス（3HML）420.7g（固形分換算）を使用したこと以外は製造例1Bkと同様にして、結晶性ポリエステル（1）を含有する体積平均粒径5.8μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3Bk」とする。

【0185】〔製造例4Bk〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、調製例4で得られたラテックス（4HL）420.7g（固形分換算）を使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、結晶性ポリエステル（1）を含有する体積平均粒径5.5μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子4Bk」とする。

【0186】〔比較製造例1bk〕アニオン系界面活性剤（SDS）0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、加熱溶解させた例示化合物（19）12.5gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。下記表1に示す処方に従って、この離型剤分散液と、比較調製例1で得られたラテックス（1H）250g（固形分換算）と、比較

調製例2で得られたラテックス(2L)1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(Bk)495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして離型剤〔例示化合物(19)〕を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子1bk」とする。

【0187】〔比較製造例2bk〕アニオン系界面活性剤(SDS)0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、結晶性ポリエステル(1)12.5gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。下記表1に示す

処方に従って、この結晶性ポリエステル分散液と、比較調製例1で得られたラテックス(1H)250g(固形分換算)と、比較調製例2で得られたラテックス(2L)1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(Bk)495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.5 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2bk」とする。

【0188】

【表1】

着色粒子	ラテックス			塩析/融着工程		熟成処理	
	種類	離型剤	結晶性 ポリエステル	離型剤 分散液	結晶性ポリ エステル分散液	温度	時間
着色粒子1Bk	1HML	中間層に含有	—	—	—	85℃	2時間
着色粒子2Bk	2HL	中心部に含有	—	—	—	85℃	4時間
着色粒子3Bk	3HML	—	中間層に含有	—	—	85℃	2時間
着色粒子4Bk	4HL	—	中心部に含有	—	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子1bk	1H 2L	—	—	使用	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子2bk	1H 2L	—	—	—	使用	85℃	4時間

【0189】〔製造例1Y〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、染料(C. I. ソルベントイエロー93)42.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(Y)」という。)を調製した。この着色剤分散液(Y)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で250nmであった。着色剤分散液(Bk)に代えて着色剤分散液(Y)166gを使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、離型剤〔例示化合物(19)〕を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1Y」とする。

【0190】〔製造例2Y〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例2で得られたラテックス(2HL)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Yと同様にして、離型剤〔例示化合物(16)〕を含有する体積平均粒径5.6

$\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2Y」とする。

【0191】〔製造例3Y〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例3で得られたラテックス(3HML)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Yと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.7 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3Y」とする。

【0192】〔製造例4Y〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例4で得られたラテックス(4HL)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Yと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.5 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子4Y」とする。

【0193】〔比較製造例1y〕アニオン系界面活性剤(SDS)0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、加熱溶解させた例示化合物(19)12.5gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。下記表2に示す処方に

従って、この離型剤分散液と、比較調製例1で得られたラテックス(1H)250g(固形分換算)と、比較調製例2で得られたラテックス(2L)1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(Y)495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Yと同様にして離型剤〔例示化合物(19)〕を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子1y」とする。

【0194】〔比較製造例2y〕アニオン系界面活性剤(SDS)0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、結晶性ポリエステル(1)12.5gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。下記表2に示す処方に従って、この結晶性ポリエステル分散液と、比較調製例1で得られたラテックス(1H)250g(固形分換算)と、比較調製例2で得られたラテックス(2L)1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(Y)495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Yと同様にして結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.5 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2y」とする。

【0195】〔製造例1M〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料(C. I. ピグメントレッド122)26.3gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(M)」という。)を調製した。この着色剤分散液(M)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で221nmであった。着色剤分散液(Bk)に代えて着色剤分散液(M)166gを使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、離型剤〔例示化合物(19)〕を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1M」とする。

【0196】〔製造例2M〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例2で得られたラテックス(2HL)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Mと同様にして、離型剤〔例示化合物(16)〕を含有する体積平均粒径5.8 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2M」とする。

【0197】〔製造例3M〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例3で得られたラテックス(3HML)420.7g(固形分換

算)を使用したこと以外は製造例1Mと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3M」とする。

【0198】〔製造例4M〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例4で得られたラテックス(4HL)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Mと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.8 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子4M」とする。

【0199】〔比較製造例1m〕アニオン系界面活性剤(SDS)0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、加熱溶解させた例示化合物(19)12.5gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。下記表2に示す処方に従って、この離型剤分散液と、比較調製例1で得られたラテックス(1H)250g(固形分換算)と、比較調製例2で得られたラテックス(2L)1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(M)495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Mと同様にして離型剤〔例示化合物(19)〕を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子1m」とする。

【0200】〔比較製造例2m〕アニオン系界面活性剤(SDS)0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、結晶性ポリエステル(1)12.5gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。下記表2に示す処方に従って、この結晶性ポリエステル分散液と、比較調製例1で得られたラテックス(1H)250g(固形分換算)と、比較調製例2で得られたラテックス(2L)1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(M)495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Mと同様にして結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.9 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2m」とする。

【0201】〔製造例1C〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)26.3gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(C)」という。)を調製した。この着色剤分散液(C)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で217



nmであった。着色剤分散液(Bk)に代えて着色剤分散液(C) 166gを使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、離型剤【例示化合物(19)】を含有する体積平均粒径5.9 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1C」とする。

【0202】〔製造例2C〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例2で得られたラテックス(2HL) 420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Cと同様にして、離型剤【例示化合物(16)】を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2C」とする。

【0203】〔製造例3C〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例3で得られたラテックス(3HML) 420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Cと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.6 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3C」とする。

【0204】〔製造例4C〕下記表2に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例4で得られたラテックス(4HL) 420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Cと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.7 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子4C」とする。

【0205】〔比較製造例1c〕アニオン系界面活性剤(SDS) 0.5gをイオン交換水400gに溶解させ

た界面活性剤溶液(85℃)中に、加熱溶解させた例示化合物(19) 12.5gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。下記表2に示す処方に従って、この離型剤分散液と、比較調製例1で得られたラテックス(1H) 250g(固形分換算)と、比較調製例2で得られたラテックス(2L) 1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(C) 495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Cと同様にして離型剤【例示化合物(19)】を含有する体積平均粒径5.9 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子1c」とする。

【0206】〔比較製造例2c〕アニオン系界面活性剤(SDS) 0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、結晶性ポリエステル(1) 12.5gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。下記表2に示す処方に従って、この結晶性ポリエステル分散液と、比較調製例1で得られたラテックス(1H) 250g(固形分換算)と、比較調製例2で得られたラテックス(2L) 1000g(固形分換算)と、着色剤分散液(C) 495gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Cと同様にして結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.8 $\mu$ mの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2c」とする。

【0207】

【表2】

着色粒子	ラテックス			塩析/融着工程			熟成処理	
	種類	離型剤	結晶性 ポリエステル	着色剤 分散液	離型剤 分散液	結晶性ポリエ ステル分散液	温度	時間
着色粒子1Y	1HML	中間層に含有	—	Y	—	—	85℃	4時間
着色粒子2Y	2HL	中心部に含有	—	Y	—	—	85℃	4時間
着色粒子3Y	3HML	—	中間層に含有	Y	—	—	85℃	4時間
着色粒子4Y	4HL	—	中心部に含有	Y	—	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子1y	1H 2L	—	—	Y	使用	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子2y	1H 2L	—	—	Y	—	使用	85℃	4時間
着色粒子1M	1HML	中間層に含有	—	M	—	—	85℃	4時間
着色粒子2M	2HL	中心部に含有	—	M	—	—	85℃	4時間
着色粒子3M	3HML	—	中間層に含有	M	—	—	85℃	4時間
着色粒子4M	4HL	—	中心部に含有	M	—	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子1m	1H 2L	—	—	M	使用	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子2m	1H 2L	—	—	M	—	使用	85℃	4時間
着色粒子1C	1HML	中間層に含有	—	C	—	—	85℃	4時間
着色粒子2C	2HL	中心部に含有	—	C	—	—	85℃	4時間
着色粒子3C	3HML	—	中間層に含有	C	—	—	85℃	4時間
着色粒子4C	4HL	—	中心部に含有	C	—	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子1c	1H 2L	—	—	C	使用	—	85℃	4時間
比較用 着色粒子2c	1H 2L	—	—	C	—	使用	85℃	4時間

【0208】以上のようにして得られた着色粒子1Bk～4Bk、比較用着色粒子1bk～2bk、着色粒子1Y～4Y、比較用着色粒子1y～2y、着色粒子1M～4M、比較用着色粒子1m～2m、着色粒子1C～4C、比較用着色粒子1c～2cの各々に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝10nm、疎水化度＝63）を1.0質量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝25nm、疎水化度＝60）を1.2質量%となる割合でそれぞれ添加し、ヘン

シェルミキサーにより混合した。なお、これらの着色粒子について、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によっては、その形状および粒径は変化しない。このようにして疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンが添加された着色粒子の各々について、破碎強度指数を測定した。結果を下記表3に示す。

【0209】

【表3】

着色 粒子	破碎強度 指数	着色 粒子	破碎強度 指数	着色 粒子	破碎強度 指数	着色 粒子	破碎強度 指数
1Bk	0.24	1Y	0.30	1M	0.26	1C	0.22
2Bk	0.68	2Y	0.65	2M	0.66	2C	0.70
3Bk	0.16	3Y	0.21	3M	0.22	3C	0.18
4Bk	0.71	4Y	0.69	4M	0.68	4C	0.64
比較用 1bk	2.45	比較用 1y	2.82	比較用 1m	2.90	比較用 1c	2.55
比較用 2bk	2.21	比較用 2y	2.71	比較用 2m	2.80	比較用 2c	2.44

【0210】疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンが添加された着色粒子の各々と、シリコン樹脂を被覆した体積平均粒径 $60\mu\text{m}$ のフェライトキャリアとを混合し、トナー濃度が6質量%の現像剤を調製した。これらの現像剤を、着色粒子1Bk $\sim$ 4Bk、比較用着色粒子1bk $\sim$ 2bk、着色粒子1Y $\sim$ 4Y、比較用着色粒子1y $\sim$ 2y、着色粒子1M $\sim$ 4M、比較用着色粒子1m $\sim$ 2m、着色粒子1C $\sim$ 4C、比較用着色粒子1c $\sim$ 2cに対応して、現像剤1Bk $\sim$ 4Bk、比較用現像剤1bk $\sim$ 2bk、現像剤1Y $\sim$ 4Y、比較用現像剤1y $\sim$ 2y、現像剤1M $\sim$ 4M、比較用現像剤1m $\sim$ 2m、現像剤1C $\sim$ 4C、比較用現像剤1c $\sim$ 2cとする。

【0211】<実施例1 $\sim$ 4および比較例1 $\sim$ 2>下記表4に示す組合せに従って、現像剤および比較用現像剤の各々を使用し、中間転写方式のカラー複写機「7823」（コニカ（株）製）の改造機により、高温常湿環境下（温度33℃、相対湿度50%）において、フルカラー画像（Y/M/C/Bkそれぞれの画素率が15%）を連続して形成する実写テストを行うことにより、最低定着温度、ホットオフセット発生温度、巻き付き発生温度を測定し、カブリの発生状況、感光体フィルミングの発生状況について評価した。結果を表4に示す。

【0212】ここに、感光体のクリーニングはブレード方式を採用した。また、定着装置としては、図1に示したような圧接方式の加熱定着装置を用いた。定着装置の具体的構成は、下記のとおりである。中央部にヒーターを内蔵するアルミニウム合金からなる円筒状（内径=30mm、肉厚=1.0mm、全幅=310mm）の芯金表面を、シリコンゴム（アスカーC硬度30°、厚み2mm）で被覆することにより加熱ローラー（上ローラー）を構成し、鉄からなる円筒状（内径=40mm、肉厚=2.0mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコンゴム（アスカーC硬度30°、厚み8mm）で被覆することにより加圧ローラー（下ローラー）を構成し、当該加熱ローラーと当該加圧ローラーとを150Nの総荷重により当接させて5.8mm幅のニップを形成させた。この定着装置を使用して、印字の線速を180mm/sに設定した。なお、加熱ローラーの表面をPFAのチューブ（ $50\mu\text{m}$ ）で被覆した。なお、定着装置のクリーニング機構として、ジメチルシリコン（20℃の粘度が10Pa $\cdot$ sのもの）を含浸したウェット方式の供給方式を使用した。定着温度は加熱ローラーの表面温度で制御した（設定温度175℃）。なお、シリコンオイルの塗布量は0.1mg/A4とした。

【0213】〔測定方法および評価方法〕

（1）最低定着温度：加熱ローラーの温度（定着温度）を120℃から200℃まで5℃刻みで変化（上昇）させて形成した定着画像の各々について、定着率を測定し、下記に示す定着率が90%に達したときの加熱ローラーの温度を最低定着温度とした。

【0214】〔定着率〕

「メンディングテープ」（住友3M社製）を定着画像に貼付した後に剥離し、その前後における画像濃度を反射型濃度計（マクベス社製）で測定し、その比率（貼付剥離後の画像濃度/貼付剥離前の画像濃度）を「定着率」とした。

【0215】（2）ホットオフセット発生温度：定着装置のクリーニング機構を取り外し、定着画像を形成した直後に白紙の転写紙を定着装置（ローラー間）に通し、加熱ローラー周期の画像汚れが生ずるか否かを目視により観察する操作を、加熱ローラーの温度（170℃から240℃まで5°刻み）において行い、画像汚れが生じたときの最低の設定温度（オフセット発生温度）を求めた。

【0216】（3）巻き付き発生温度

加熱ローラーの温度（定着温度）を200℃から110℃まで5℃刻みに変化（下降）させ、各設定温度において、画像の先端部（縦方向に先端から3mmの部分）に20mmの幅でベタ画像部を有する原稿を使用して定着画像を形成し、当該定着画像を有する転写紙が加熱ローラーに巻き付いたときの最高温度（巻き付き発生温度）を測定した。

【0217】（4）カブリの発生状況：高温常湿環境下（温度33℃、相対湿度50%）において、フルカラー画像（Y/M/C/Bkそれぞれの画素率が15%）を連続して1000枚印字した後、電源をオフにして2時間休止するモードを100回（合計100,000枚）にわたり繰り返して行い、形成画像を逐次観察して、画像汚れ（カブリ）が認められた時点の枚数を測定した。

【0218】（5）感光体フィルミングの発生状況：上記の実写テストにおいて、休止時に感光体を観察して、付着物が認められた時点の枚数を測定した。

【0219】

【表4】

	Bk 現像剤	Y 現像剤	M 現像剤	C 現像剤	最低定着 温度 [°C]	おけはせト 発生温度 [°C]	巻き付き 発生温度 [°C]	カブリ 発生状況 [枚]	フィルミング 発生状況 [枚]
実施例 1	1 Bk	1 Y	1 M	1 C	140	240 以上	115	発生せず	発生せず
実施例 2	2 Bk	2 Y	2 M	2 C	145	240 以上	120	発生せず	発生せず
実施例 3	3 Bk	3 Y	3 M	3 C	135	230	120	発生せず	発生せず
実施例 4	4 Bk	4 Y	4 M	4 C	140	230	125	発生せず	発生せず
比較例 1	比較例 1 b k	比較例 1 y	比較例 1 m	比較例 1 c	180	200	145	40,000	60,000
比較例 2	比較例 2 b k	比較例 2 y	比較例 2 m	比較例 2 c	170	180	150	20,000	50,000

# 【0220】

【発明の効果】 (1) 本発明のトナーおよび本発明の製造方法によって得られるトナー（以下、「本発明に係るトナー」という。）は、所期の分子量分布の樹脂から構成され、トナー粒子間における組成・分子量・表面特性の均質性に優れている。

(2) 本発明に係るトナーによれば、画像支持体に対する良好な接着性を確保しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができる。

(3) 本発明に係るトナーによれば、画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることがない。

(4) 本発明に係るトナーによれば、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたって形成することができる。

(5) 本発明に係るトナーによれば、長期にわたる画像形成に供されても、フィルミング、カブリ、キャリアスペントなどの原因となる微粉を発生させない。

(6) 本発明に係るトナーによれば、広い定着可能温度域を確保することができる。

(7) 本発明の画像形成方法によれば、加熱部材に対する画像支持体の巻き付き現象やオフセット現象が発生しにくく、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたる安定して形成することができる。

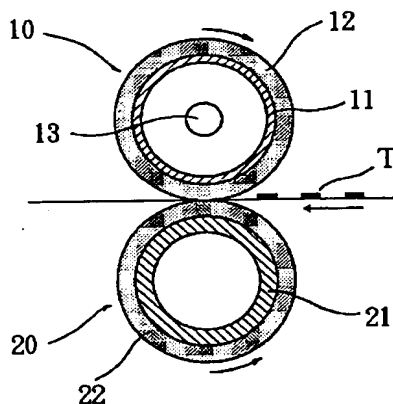
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図である。

## 【符号の説明】

- 10 加熱ローラー
- 11 芯金
- 12 被覆層
- 13 加熱部材
- 20 加圧ローラー
- 21 芯金
- 22 被覆層

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G 9/08

3 3 1

(72) 発明者 内田 剛  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内  
(72) 発明者 山田 裕之  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内  
(72) 発明者 大平 晃  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72) 発明者 石橋 昭一郎  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内  
(72) 発明者 河野 誠式  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA12 AA13 AA21  
AB06 CA03 CA08 CA14 CA23  
DA06 DA07 EA06 EA10 FB02  
2H033 AA09 BA46 BA58 BB05 BB06  
BB13 BB18 BB29 BB30 BB33  
BB34 CA02 CA27